



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 71/00, H01B 1/06, H01M 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO00/63292 (43) 国際公開日 2000年10月26日(26.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02505 (22) 国際出願日 2000年4月18日(18.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/110810 1999年4月19日(19.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)(JP/JP) 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松井尚平(MATSUI, Shouhei)(JP/JP) 三浦克人(MIURA, Katsuhito)(JP/JP) 田淵雅人(TABUCHI, Masato)(JP/JP) 肥後橋弘喜(HIGOBASHI, Hiroki)(JP/JP) 〒660-0842 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: SOLID CROSSLINKED-POLYMER ELECTROLYTE AND USE THEREOF (54)発明の名称 架橋高分子固体電解質及びその用途 (57) Abstract A solid polymer electrolyte which comprises: a crosslinked polymer (I) obtained by crosslinking a composition comprising (i) a polyether copolymer having 5 to 95 mol% repeating units derived from a glycidyl compound 95 to 5 mol% repeating units derived from ethylene oxide and having a weight-average molecular weight of 10^5 to 10^7 , (ii) a crosslinking agent selected between an organic peroxide and an azo compound, and (iii) a crosslinking aid which is an organic compound having a carbon-carbon double bond and an imide group; an electrolyte salt (II); and a plasticizer (III). It is excellent in mechanical properties and ionic conductivity.		

(i) グリシジル化合物から誘導される繰返し単位 5 ～ 95 モル% およびエチレンオキサイドから誘導される繰返し単位 95 ～ 5 モル% を有する重量平均分子量 $10^5 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル共重合体、(ii) 有機過酸化化合物及びアゾ化合物から選ばれた架橋剤、ならびに (iii) 炭素-炭素二重結合およびイミド基を有する有機化合物である架橋助剤からなる組成物を架橋してなる架橋体 (I)、電解質塩化合物 (II) ならびに可塑剤 (III) からなる高分子固体電解質は、機械的特性およびイオン伝導性が優れている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウエー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

架橋高分子固体電解質及びその用途

5 技術分野

本発明は高分子固体電解質用組成物およびその架橋体に関し、特に、電池、キャパシター、光電変換素子、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関する。

10 関連技術

従来、電池、キャパシター、光電変換素子、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられている。しかし、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

エチレンオキシドの単独重合体とアリカリ金属イオン系におけるイオン伝導性の発見より、高分子固体電解質の研究は活発に行われるようになった。その結果、ポリマーマトリックスとしては、その運動性の高さ及び金属カチオンの溶解性の点でポリエチレンオキシドなどのポリエーテルが最も有望と考えられている。イオンの移動はポリマーの結晶部ではなくアモルファス部分で起こることが予測されている。それ以来、ポリエチレンオキシドの結晶性を低下させるために、種々のエポキシドとの共重合が行われてきている。特公昭62-249361号公報には、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体からなる固体電解質、米国特許USP 4,818,644号公報にはエチレンオキシドとメチルグリシ

ジルエーテルとの共重合体からなる固体電解質が示されている。しかしながら、いずれもイオン伝導度は必ずしも満足のいくものではなかった。

また、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体と低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平2-235957号公報に提案されているが、実用的に十分な伝導度の値は得られていない。

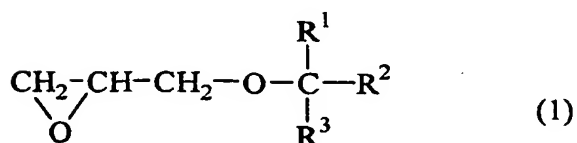
最近、イオン伝導度の高い共重合体として本出願人を含む特開平9-324114号公報にはエチレンオキシドと側鎖にエチレンオキシド単位を有するオキシラン化合物との共重合体が記載されているが、未架橋体のために形状安定性に問題があり、特に高温ではフィルムとしての強度がなく、高分子固体電解質として使用することはできない。また、本出願人を含むWO97/42251公報にはこの共重合体の架橋について記載されているが、架橋させるために第3成分として反応性基を有するモノマーとの共重合を行っている。しかし、第3成分の導入によって、この共重合体のイオン伝導度を悪化させ、高分子固体電解質としての性能が著しく低下する。更に、反応性基がアリル基などのエチレン性の不飽和基では熱や紫外線に不安定で、溶媒に不溶なゲル化合物を生成する。また、反応性ケイ素基では空気中の水分との反応が起こり、やはり、溶媒に不溶なゲル化合物を生成しするので、フィルムとして取り扱うことができない。

発明の概要

本発明の目的は、機械的特性およびイオン伝導性が優れた固体電解質を提供することにある。

本発明は、

(i) (A) 式 (1) :



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ であり、 n および R は R^1 、 R^2 、 R^3 の間で異なっても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが同時に

水素原子であることはない。Rは炭素数1～12のアルキル基である。nは0～12である。]

で示される単量体から誘導される繰り返し単位5～95モル%、

(B) 式 (2) :



で示される単量体から誘導される繰り返し単位95～5モル%を有する重量平均分子量が $10^5 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル共重合体、

(i i) 有機過酸化物及びアゾ化合物から選ばれた架橋剤、ならびに

(i i i) 炭素-炭素二重結合およびイミド基を有する有機化合物である架橋助剤

からなる組成物を提供する。

加えて、本発明は、上記組成物を架橋して得られる架橋体を提供する。

さらに、本発明は、(I) 上記の架橋体 (I I) 電解質塩化合物、ならびに

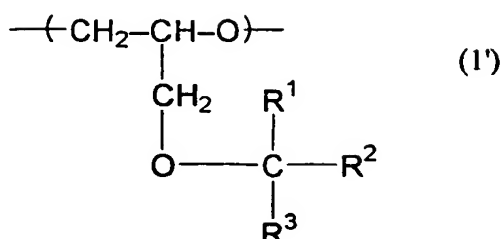
(I I I) 要すれば存在する、非プロトン性有機溶媒、および数平均分子量が200～5000の直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩からなる群から選択された可塑剤からなる高分子固体電解質を提供する。

本発明は、上記分子固体電解質を用いた電池をも提供する。

発明の詳細な説明

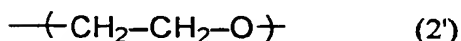
高分子固体電解質に可塑剤を混入すると、ポリマーの結晶化が抑制されガラス転移温度が低下し、低温でも無定形相が多く形成されるためにイオン伝導度が良くなる。本発明の高分子固体電解質を用いると、内部抵抗の小さい高性能の電池が得られることも見いだした。本発明の高分子固体電解質は、ゲル状であってよい。ここで、ゲルとは溶媒によって膨潤したポリマーである。

本発明の共重合体は、(A) 式 (1) の単量体から誘導された繰り返し単位：



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ であり、 n および R は R^1 、 R^2 、 R^3 の間で異なっても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが同時に水素原子であることはない。 R は炭素数1～12のアルキル基である。 n は0～12である。]

(B) 式(2)の単量体から誘導された繰り返し単位：



を有する。

R^1 、 R^2 、 R^3 基の少なくとも1つ、すなわち1つ、2つまたは3つが、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ である。 n は1～12、例えば2～10であってよい。本発明の共重合体においては、繰り返し単位(A)が2種以上のモノマーからのものであってよい。

重合反応は次のように行える。開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させることによってポリエーテル共重合体を得られる。なかでも、重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

本発明のポリエーテル共重合体においては、繰り返し単位(A)、および繰り返し単位(B)のモル比が、(A) 5～95モル%、好ましくは10～95モル%、及び(B) 95～5モル%、好ましくは90～5モル%である。繰り返し単位(B)が95モル%以下である場合に、固体電解質のイオン伝導性がより高くなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。

ポリエーテル共重合体の分子量は、良好な加工性、成形性、機械的強度、柔軟

性を得るために、重量平均分子量 $10^5 \sim 10^7$ の範囲内、好ましくは $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内のものが適する。

重量平均分子量が 10^5 以上の共重合体では、破断時の伸びがより高くなる。

5 本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移温度は -40°C 以下、融解熱量は 90 J/g 以下のものが使用に適する。ガラス転移温度及び融解熱量が上記値を越えるものはイオン伝導性の低下を招くことがある。ポリエーテル共重合体のガラス転移温度及び融解熱量は示差走査熱量計 (DSC) により測定したものである。

10 本発明の共重合体は、側鎖にオリゴオキシエチレン基を有するポリエーテル共重合体である。架橋前の共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体何れの共重合タイプでも良い。ランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。

15 本発明の架橋体は、側鎖にオリゴオキシエチレン基を有するポリエーテル共重合体、架橋剤および架橋助剤からなる架橋用組成物を有機溶媒の存在下または不存在下に架橋した架橋体である。

20 新たに第3成分として不飽和基やエポキシ基などの反応性基を有するモノマーとの共重合で得た共重合体を架橋したものと根本的に異なる。架橋するために反応性基含有モノマーを第3成分として主鎖に導入することは、この共重合体のイオン導電性を低下させ、また、反応性基含有モノマーを多量に用いると固体電解質としての性能も劣ってくる。本発明はイオン伝導性の高い共重合体を有する複合体の物性を維持しながら、強度の優れた高分子固体電解質を提供することにある。

この共重合体の架橋方法は、以下に示す架橋剤と架橋助剤の組み合わせによって行うことが特徴である。

25 架橋剤としては有機過酸化物又はアゾ化合物が適している。

有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられる。1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキ

サイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、等が挙げられる。

アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられる。2,2'-アゾビスイソ
5 ブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-
メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニル
プロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロ
パン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、
10 2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロ
ピオニトリル]等が挙げられる。

架橋剤の添加量は架橋剤の種類により異なるが、共重合体100重量部に対して0.001～1重量部、例えば0.1～1重量部であってよい。

架橋助剤は、炭素-炭素二重結合およびイミド基を有する有機化合物である。
15 例えばマレイミド系化合物が挙げられる。

架橋助剤としては、マレイミド、フェニルマレイミドまたはN,N'-*m*-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物の架橋助剤が適している。

架橋反応に用いられる架橋助剤の量はポリマー100重量部に対して0.5～6重量部の範囲内、好ましくは1～4重量部であってよい。この重量範囲において、より高い強度を有し、高分子固体電解質としての性能がより高い架橋体が
20 得られる。

トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのアクリレート系、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリレート系でありイミド基を有
25 しない架橋助剤では、ポリマー100重量部に対して10重量部以上であることが好ましい。

本発明において用いられる電解質塩化合物は、ポリエーテル共重合体又は該共重合体の架橋体、および可塑剤からなる混合物に可溶であることが好ましい。本発明においては、以下に挙げる電解質塩化合物が好ましく用いられる。

即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、
5 ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 X_1SO_3^- 、 $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)(\text{X}_3\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 、及び $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)\text{YC}]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 X_1 、 X_2 、 X_3 及びYは電子吸引性基である。好ましくは X_1 、 X_2 、及び X_3 は各々独立して炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数が6～18のパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々同一であっても、異なってもよい。

金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが
15 用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

本発明において、電解質塩化合物の使用量は、電解質塩化合物のモル数/共重合体のエーテル酸素原子の総モル数の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この範囲内にあると、加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性がより高く、さらにイオン伝導性もより高い。

可塑剤は、非プロトン性有機溶媒、または数平均分子量が200～5000の直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該
25 誘導体の金属塩である。

非プロトン性有機溶媒としては、非プロトン性のエーテル類及びエステル類が好ましい。具体的には、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキブ

ロパン、3-メチル-2-オキサゾリドン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-メチル-1,3-ジオキソラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングライム、エチレンジグライム、メチルテトラグライム、メチルトリグライム、メチルジグライム、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いても良い。特に好ましいのはプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリンである。又トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルも特に好ましい有機溶媒である。

直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体あるいは金属塩、又は該誘導体の金属塩としては、数平均分子量が200～5000のポリアルキレングリコールから得られるものである。ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール等が挙げられ、その誘導体としては炭素数1～8のアルキル基からなるエステル誘導体又はエーテル誘導体がある。

誘導体の内、エーテル誘導体としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のジエーテル類、エステル誘導体としてはポリアルキレングリコールジ酢酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル）などのエステル類を挙げることができる。

金属塩としてはポリアルキレングリコールのナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等を挙げることができる。

誘導体の金属塩としては、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノ-2-エチルヘキシルエーテル等のモノエーテル類、及びモノ酢酸エステル等のモノエステル類のナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩（例えば、ジオクチルア

ルミニウム塩) 等がある。ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩の例は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩である。

5 使用するポリアルキレングリコールの数平均分子量の更に好ましい範囲は200～2000である。

可塑剤の配合割合は任意であるが、ポリエーテル共重合体100重量部に対して、0～1000重量部、好ましくは1～500重量部である。

10 高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、難燃剤を使用できる。難燃剤として、臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

15 本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、それぞれの成分を機械的に混合後、架橋させるなどの方法によって製造されるが、架橋後に可塑剤に長時間浸漬して含浸させても良い。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。

ラジカル開始剤を利用すると、10℃～200℃の温度条件下1分～20時間で架橋反応が終了する。

20 電解質塩化合物および可塑剤をポリエーテル共重合体に混合する方法は特に制約されないが、電解質塩化合物および可塑剤を含む有機溶媒にポリエーテル共重合体を長時間浸漬して含浸させる方法、電解質塩化合物および可塑剤をポリエーテル共重合体へ機械的に混合させる方法、ポリエーテル共重合体および電解質塩化合物を可塑剤に溶かして混合させる方法あるいはポリエーテル共重合体を一度他の有機溶媒に溶かした後、可塑剤を混合させる方法などがある。有機溶媒を使用して製造する場合は、各種の極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、
25 アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。有機溶媒は、ポリエーテル共重合体を架橋する前、架橋する間または架橋した後に、除去できる。

本発明で示された高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質とすることが容易に得られる。例えば本発明の高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。また高い電気伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。本発明の高分子固体電解質は特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適である。

高分子固体電解質をフィルムとして取り扱うことができるようにする必要がある、その架橋したフィルム厚は5～100 μ mの範囲内、好ましくは10～50 μ mの範囲のものが適する。この範囲内にあると、回路が短絡する可能性が低く、取り扱いが容易であり、高分子固体電解質の電気化学的な抵抗値が低く、リチウムポリマー電池としての性能が高い。

フィルム強度は破断時の強度で1～5MPaの範囲内、好ましくは2～4MPaの範囲のものが適する。フィルム強度がこの範囲内にあると、イオン伝導度が高い状態を保ったままで取り扱いが良好である。破断時の伸びは50～400%の範囲内、好ましくは100～300%の範囲のものが適する。破断伸びがこの範囲内にあると、イオン伝導度が高い状態を保ったままで取り扱いが良好である。

発明の好ましい態様

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

ポリエーテル共重合体のモノマー換算組成は¹H NMRスペクトルにより求めた。ポリエーテル共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は株式会社島津製作所の測定装置RID-6

A、昭和電工（株）製カラムのショウデックスKD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。ガラス転移温度、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 σ の測定は20℃、1mmHgで72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

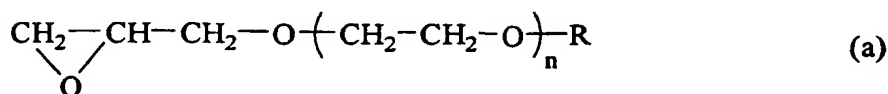
破断時の強度と伸びは、ミネベア（株）製引張圧縮試験機TG-200Nを用い、50mm×100mm×(5～100) μ mの試験片を用いて、室温で引張速度500mm/minで測定した。

合成例（触媒の製造）

攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

重合例 1

内容量3Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の合成例で示した縮合物質1gと水分10ppm以下に調整したグリシジルエーテル化合物（a）：



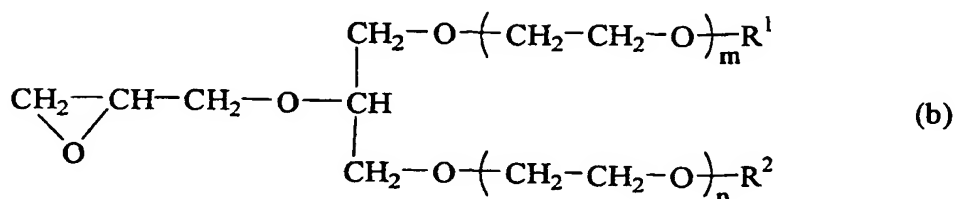
[R=CH₃; n=4]

150g及び溶媒としてn-ヘキサン1000gを仕込み、エチレンオキシド160gは化合物（a）の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下40℃で24時間、更に減圧下45℃で10時間乾燥してポリマー290gを得た。この共重合体のガラス転移温度は-72℃、重量平均分子量は260万、融解熱量は30J/gであった。¹H NMRスペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は エチレンオキシド:化合物(a)=

86:14 mol%であった。

重合例 2

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の合成例で示した縮合物質 1 g と水分 10 ppm 以下に調整したグリシジルエーテル化合物 (b) :



($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $m, n = 2$) 180 g 及び溶媒として n -ヘキサン 1000 g を仕込み、エチレンオキシド 90 g は化合物 (b) の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40℃ で 24 時間、更に減圧下 45℃ で 10 時間乾燥してポリマー 250 g を得た。この共重合体のガラス転移温度は -75℃、重量平均分子量は 160 万、融解熱量は 43 J/g であった。 ^1H NMR スペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果はエチレンオキシド:化合物 (b) = 75:25 mol% であった。

実施例 1

重合例 1 で得た共重合体 1 g、及び架橋剤ベンゾイルパーオキサイド 0.001 g 及び架橋助剤 N, N' - m -フェニレンビスマレイミド 0.03 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比 (電解質塩化合物のモル数) / (共重合体のエーテル酸素原子の総モル数) が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、100℃ で 3 時間加熱して膜厚が 20 μm の架橋フィルムを作製した。65℃ における本フィルムの導電率は $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、破断時の強度は 2.1 MPa、破断時の伸びは 250% であった。

比較例 1

重合例 1 で得た共重合体 1 g、及び架橋剤ベンゾイルパーオキサイド 0.001 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比 (電解質塩化合物のモル

数) / (共重合体のエーテル酸素原子の総モル数) が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、100℃で3時間加熱したが、架橋フィルムは得られなかった。

5 比較例 2

実施例 1 の架橋助剤をトリエチレングリコールジメタクリレート 0.03 g に替えて、その他は実施例 1 と同様の操作で、架橋を行ったが、膜厚が 20 μ m ではフィルム強度が非常に弱く、取り扱いができなかった。このフィルムの破断時の強度は 1 MPa 以下、破断時の伸びは 400 % 以上であり、殆ど架橋が起こっていないかった。

比較例 3

実施例 1 の架橋助剤をポリエチレングリコールジアクリレート (Mw 800) 0.03 g に替えて、その他は実施例 1 と同様の操作で、架橋を行ったが、比較例 2 と同様の結果が得られ、殆ど架橋が起こっていないかった。

15 実施例 2

重合例 2 で得た共重合体 1 g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド 0.001 g 及び架橋助剤 N,N'-m-フェニレンビスマレイミド 0.025 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比 (電解質塩化合物のモル数) / (共重合体のエーテル酸素原子の総モル数) が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、170℃、20 分間加熱して膜厚が 20 μ m の架橋フィルムを作製した。65℃における本フィルムの導電率は 4×10^{-3} S/cm であり、破断時の強度は 2.7 MPa、破断時の伸びが 150 % であった。

比較例 4

25 重合例 2 の触媒のかわりに t-BuOK、反応温度を 100℃にして重合例 2 と同様の操作で共重合体を得た。この共重合体のガラス転移温度は -73℃、重量平均分子量は 1 万、融解熱量は 37 J/g であった。¹H NMR スペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果はエチレンオキシド:化合物(b) = 72:28 mol% であった。

得られた共重合体 1 g を実施例 2 と同様の操作により、架橋フィルムを得た。
65℃における本フィルムの導電率は $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、破断時の強度は 0.4 MPa、破断時の伸びが 20% であった。

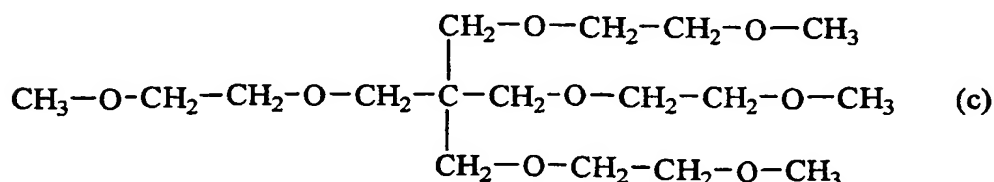
実施例 3

5 電解質として実施例 1 で得られた高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いて二次電池を構成した。高分子固体電解質のサイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.02 \text{ mm}$ である。リチウム箔のサイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ である。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後 900℃ で 5 時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム 85 重量部に対してアセチレンブラック 12 重量部と重合例 1 で得られたポリマー 3 重量部とポリマーのオキシエチレン単位の数に対する過塩素酸リチウムのモル数が 0.05 になるようにして加えロールで混合した後、300 kgw/cm² の圧力で $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ にプレス成形して電池の正極とした。

15 実施例 1 で得られた高分子固体電解質をリチウム金属箔の負極とコバルト酸リチウム板の正極ではさみ、界面が密着するように 10 kgw/cm² の圧力をかけながら 60℃ で電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.8 V での放電電流は 0.1 mA/cm² であり、0.1 mA/cm² で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

20 実施例 4

実施例 2 で得られた支持塩 (LiClO_4) を含む架橋フィルムに、架橋フィルム 80 重量部に対して 20 重量部の分岐型エーテル化合物 (c) :



を含浸させて、高分子固体電解質を得た。

25 この高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いて二次電池を構成した。

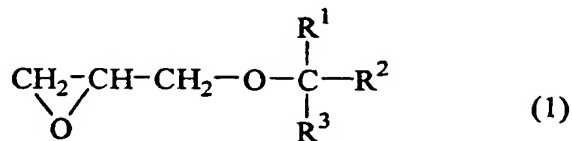
高分子固体電解質のサイズは 10 mm × 10 mm × 0.025 mm である。リチウム箔のサイズは 10 mm × 10 mm × 0.1 mm である。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後 900℃ で 5 時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム 85 重量部に
5 対してアセチレンブラック 12 重量部と実施例 2 で得られた高分子固体電解質 3 重量部を加えロールで混合した後、300 kgw/cm² の圧力で 10 mm × 10 mm × 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。分岐型エーテル化合物 (c) を含浸させた高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 kgw/cm² の圧力をかけながら 25℃ で電池の充放電特性を
10 調べた。初期の端子電圧 3.8 V での放電電流は 0.2mA/cm² であり、0.2mA/cm² で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

発明の効果

15 本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体電池（特に、二次電池）をはじめ、大容量コンデンサー、光電変換素子、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用、更にゴムやプラスチック材料用の帯電防止剤又は制電材料への応用がある。

請 求 の 範 囲

1. (i) (A) 式 (1) :



5 [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子または $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ であり、 n および R は R^1 、 R^2 、 R^3 の間で異なっても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てが同時に水素原子であることはない。 R は炭素数1～12のアルキル基である。 n は0～12である。]

で示される単量体から誘導される繰返し単位5～95モル%、

10 (B) 式 (2) :



で示される単量体から誘導される繰返し単位95～5モル%を有する重量平均分子量が $10^5 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル共重合体、

(i i) 有機過氧化物及びアゾ化合物から選ばれた架橋剤、ならびに

15 (i i i) 炭素-炭素二重結合およびイミド基を有する有機化合物である架橋助剤

からなる組成物。

2. 架橋助剤がマレイミド系化合物である請求項1に記載の組成物。

3. 架橋助剤がマレイミド、フェニルマレイミドまたは $\text{N,N}'$ - m -フェニレン
20 ビスマレイミドである請求項1に記載の組成物。

4. 請求項1の組成物を架橋して得られる架橋体。

5. 破断時の強度が1～5MPa、破断時の伸びが50～400%の範囲にある請求項4に記載の架橋体。

6. (I) 請求項4または5に記載の架橋体、

25 (I I) 電解質塩化合物、ならびに

(I I I) 要すれば存在する、非プロトン性有機溶媒、および数平均分子量

が200～5000の直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体
もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩からなる群から選択された可塑剤
からなる高分子固体電解質。

5 7. 電解質塩化合物 (I I) が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジ
ニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、
臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフル
オロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イ
オン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナфта
レンスルホン酸イオン、ドデシルナфтаレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラ
10 シアノ-p-キノジメタンイオン、 X_1SO_3^- 、 $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、
 $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)(\text{X}_3\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 、及び $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)\text{YC}]^-$
(但し、 X_1 、 X_2 、 X_3 、及びYは電子吸引性基である。) から選ばれた陰イオン
とからなる化合物である請求項6に記載の高分子固体電解質。

15 8. X_1 、 X_2 、及び X_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロ
アルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カル
ボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である請求項7に記載の高分子固体
電解質。

20 9. 金属陽イオンがLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Mn、
Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAgから選ばれた金属の陽イオンである請求
項8に記載の高分子固体電解質。

10. 非プロトン性有機溶媒がエーテル類又はエステル類から選ばれた非プロ
トン性有機溶媒である請求項6に記載の高分子固体電解質。

25 11. 非プロトン性有機溶媒がプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクト
ン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリドン、トリエチレングリコ
ールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチ
レングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル
から選ばれた有機溶媒である請求項6に記載の高分子固体電解質。

12. 請求項6に記載の高分子固体電解質、正極および負極を有してなる電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L71/00, H10B1/06, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L71/00-14, H10B1/06, H01M6/18, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 98/25990, A (DAISO CO., LTD.), 18 June, 1998 (18.06.98), Claims & EP, 885913, A & JP, 10-526483, A & CN, 1210548, A	1-12
A	WO, 98/07772, A (DAISO CO., LTD.), 26 February, 1998 (26.02.98), Claims & AU, 9738657, A & EP, 856538, A & CN, 1199408, A & BR, 9706631, A	1-12
A	JP, 10-176105, A (DAISO CO., LTD.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims & EP, 838487, A & US, 5968681, A	1-12
A	JP, 6-076829, A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 18 March, 1994 (18.03.94), Claims & CA, 2104664, A & US, 5433877, A & EP, 585072, B & DE, 69315914, T2	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2000 (30.05.00)

Date of mailing of the international search report
06 June, 2000 (06.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-202281, A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 10 August, 1993 (10.08.93), Claims & US, 6019908, A	1-12
A	JP, 3-200865, A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 02 September, 1991 (02.09.91), Claims & EP, 425255, B & CA, 2028579, A & US, 5098589, A & DE, 69018927, T2	1-12
A	JP, 61-83249, A (Société Nationale ELF Aquitaine), 26 April, 1986 (26.04.86), Claims & EP, 174894, B & FR, 2570224, A & CN, 85106838, A & CA, 1269702, A & DE, 3581026, T2	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02505

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08L71/00, H10B1/06, H01M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08L71/00-14, H10B1/06, H01M6/18, 10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 98/25990, A (ダイソー株式会社) 18. 6月. 1 998 (18. 06. 98) 特許請求の範囲&EP, 885913, A&JP, 10-5264 83, A&CN, 1210548, A	1-12
A	WO, 98/07772, A (ダイソー株式会社) 26. 2月. 1 998 (26. 02. 98) 特許請求の範囲&AU, 9738657, A&EP, 85653 8, A&CN, 1199408, A&BR, 9706631, A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	30. 05. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-176105, A (ダイソー株式会社) 30. 6月. 1998 (30. 06. 98) 特許請求の範囲&EP, 838487, A&US, 596868 1, A	1-12
A	JP, 6-076829, A (第一工業製薬株式会社) 18. 3 月. 1994 (18. 03. 94) 特許請求の範囲&CA, 2104664, A&US, 543387 7, A&EP, 585072, B&DE, 69315914, T2	1-12
A	JP, 5-202281, A (第一工業製薬株式会社) 10. 8 月. 1993 (10. 08. 93) 特許請求の範囲&US, 6019908, A	1-12
A	JP, 3-200865, A (第一工業製薬株式会社) 2. 9月. 1991 (02. 09. 91) 特許請求の範囲&EP, 425255, B&CA, 202857 9, A&US, 5098589, A&DE, 69018927, T 2	1-12
A	JP, 61-83249, A (ソシエテ・ナシオナル・エルフ・ア キテーヌ) 26. 4月. 1986 (26. 04. 86) 特許請求の範囲&EP, 174894, B&FR, 257022 4, A&CN, 85106838, A&CA, 1269702, A &DE, 3581026, T2	1-12



201

100